



⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 236 272
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 87810108.8

⑤① Int. Cl.⁴: **A 01 N 43/36**

⑳ Anmeldetag: 26.02.87

③① Priorität: 04.03.86 CH 865/86

⑦① Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,
CH-4002 Basel (CH)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.87
Patentblatt 87/37

⑦② Erfinder: Staub, Theodor, Dr., Rheintalweg 90,
CH-4125 Riehen (CH)
Erfinder: Dahmen, Helde, Löwenbergstrasse 34,
CH-4059 Basel (CH)
Erfinder: Nyfeler, Robert, Dr., Bärenfelserstrasse 8,
CH-4057 Basel (CH)
Erfinder: Williams, Robert J., Baselstrasse 12,
CH-4124 Schönenbuch (CH)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR
IT LI LU NL SE

⑤④ Fungizide Verwendung eines Cyanopyrrol-Derivates.

⑤⑦ 3-Cyano-4-(2,3-dichlorphenyl)-pyrrol eignet sich zur
Bekämpfung von pflanzenpathogenen Mikroorganismen
und ist in der Wirkung strukturähnlichen Präparaten deutlich
überlegen. Die Verbindung lässt sich allein oder in Form von
Mitteln zur Saatbeizung verwenden.

EP 0 236 272 A1

66

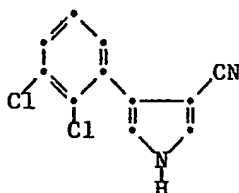
CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5-15610/+

Fungizide Verwendung eines Cyanopyrrol-Derivates

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Cyanopyrrol-Derivats zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Pilzen, insbesondere von Botrytis spp., und den fungiziden Einsatz dieses Wirkstoffs zur Saatbeizung, sowie mikrobizide Mittel, besonders Beizmittel, welche diesen Wirkstoff enthalten.

Der Wirkstoff entspricht der Formel Ia, 3-Cyano-4-(2,3-dichlor-phenyl)-pyrrol:



(Ia).

Diese Verbindung wird neben anderen 3-Cyano-4-phenyl-pyrrol-Derivaten als Zwischenprodukt für N-acetylierte Pyrrol-Fungizide in der DE-OS 29 27 480 (bzw. in der GB-Patentanmeldung 2,024,824) genannt. Es wird gesagt, dass die acetylierten Präparate hochrangige Pflanzenfungizide darstellen, während die nichtacetylierten Zwischenprodukte deutlich unterlegene, also schwache fungizide Wirkung aufweisen. Diese Aussage trifft für den überwiegenden Teil der dort genannten Verbindungen zu. Es wurde aber nicht erkannt, dass die Verbindung Ia in charakteristischer Weise vollständig von dieser aufgestellten Regel abweicht.

Es wurde gefunden, dass der der erfindungsgemässen Verwendung zugrundeliegende Wirkstoff der Formel Ia eine nicht vorhersehbare hohe fungizide Aktivität entfaltet, speziell gegen Botrytis spp.,

sowie bei der Anwendung in der Saatbeizung. Der Wirkstoff der Formel Ia ist dabei sämtlichen in der DE-OS 29 27 480 als fungizide Zwischenprodukte genannten 3-Cyano-4-phenylpyrrol-Derivaten deutlich überlegen. Darüber hinaus kommt der erfindungsgemässen fungiziden Verwendung des Wirkstoffs der Formel Ia insofern eine zusätzliche vorteilhafte wirtschaftliche Bedeutung zu, weil er eine Vorstufe der acetylierten Folgederivate darstellt und somit produktionstechnisch einfacher und billiger als diese zugänglich ist.

Die erfindungsgemässe Verwendung des Wirkstoffs der Formel Ia richtet sich insbesondere gegen *Botrytis* spp., die zu der Klasse der phytopathogenen Fungi imperfecti gehören und einen sehr grossen Wirtspflanzenkreis, wie z.B. Bohne, Apfel, Weinrebe, Gurke, Salat, Zwiebel und Erdbeere, heimsuchen. Darüber hinaus können auf diese Weise weitere zur obengenannten Klasse zählenden Pilze, wie z.B. *Pyricularia* und *Cercospora*, erfolgreich bekämpft werden. Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet für die vorliegende Erfindung stellt die Saatbeizung, insbesondere von Getreide, dar. Kulturpflanzen sind diesbezüglich neben den Getreidearten, wie z.B. Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais sowie Kulturhirse, weitere Pflanzen wie Baumwolle, Zuckerrüben, Soja, Bohnen und Erbsen. Dabei können ausser den bereits genannten Fungi imperfecti weitere den folgenden Klassen angehörende phytopathogene Pilzorganismen erfolgreich bekämpft werden: Ascomycetes wie z.B. *Erysiphe*, *Sclerotinia*, *Fusarium*, *Monilinia* und *Helminthosporium*; Basidiomycetes wie z.B. *Puccinia*, *Tilletia* und *Rhizoctonia*; sowie Oomycetes, z.B. *Phytophthora*, *Plasmopara*, *Pythium*. Die Wirkung gegen den Erreger *Rhizoctonia solani* (= sheath blight) in Reiskulturen ist besonders hervorzuheben.

Beizmittel, welche das 3-Cyano-4-(2,3-dichlorphenyl)-pyrrol als Wirkstoff enthalten, zählen ebenfalls zur vorliegenden Erfindung.

Zur Durchführung der Erfindung wird der Wirkstoff der Formel Ia direkt oder als Aktivstoff in agrochemischen Formulierungen zusammen mit Träger- und weiteren Hilfsstoffen eingesetzt. Dabei

kann er gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche, Pflanze oder das Substrat gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe können sowohl Düngemittel, Spurenelement-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können aber auch selektive Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate sein, zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen des Wirkstoffes der Formel Ia bzw. eines agrochemischen Mittels, das mindestens diesen Wirkstoff enthält, ist das Aufbringen auf das Blattwerk (Blattapplikation). Anzahl der Applikationen und Aufwandmenge richten sich dabei nach dem Befallsdruck für den entsprechenden Erreger (Pilzsorte). Der Wirkstoff kann aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung tränkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Darüber hinaus sind in besonderen Fällen weitere Applikationsarten möglich, so z.B. die gezielte Behandlung der Pflanzenstengel oder der Knospen.

Zur Saatbeizung wird der Wirkstoff der Formel Ia auf die Samenkörner aufgebracht (Coating), indem man das Saatgut entweder mit einer flüssigen Zubereitung des Wirkstoffes tränkt oder besprüht oder mit einer festen Zubereitung beschichtet. Dabei stehen als chemische Verfahren z.B. die Tauchbeize, die Benetzungsbeize, die Kurz-nassbeize, die Feuchtbeize, die Trockenbeize sowie die Ueberschussbeize zur Auswahl.

Für die erfindungsgemässe Verwendung von 3-Cyano-4-(2,3-dichlor-phenyl)-pyrrol in Form von Formulierungen wird der Wirkstoff zusammen mit in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt. Zu diesem Zweck wird er z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten sowie durch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungs-verfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 50 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha; bevorzugt 100 g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen, welche den Wirkstoff der Formel Ia und feste oder flüssige Zusatzstoffe als Mittel, Zubereitung oder Zusammensetzung enthalten, werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxidiertes Kokosnussöl, Sonnenblumenöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit als nicht adsorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, wie z.B. Korkmehl oder Sägemehl, verwendet werden.

Besonders vorteilhafte, applikationsfördernde Zuschlagstoffe, die zu einer starken Reduktion der Aufwandmenge führen können, sind ferner natürliche oder synthetische Phospholipide aus der Reihe der Kepheline und Lecithine. Verwendbare Handelsmischungen sind z.B. Phosphatidylcholin-Mischungen. Synthetische Phospholipide sind z.B. Dioctanoylphosphatidylcholin und Dipalmitoylphosphatidylcholin.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Einsatzgebiet des zu formulierenden Wirkstoffs der Formel Ia nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituerten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-methyl-laurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters einen p-Nonylphenol-(4-14-ethylenoxidaddukte in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolether-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 g Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol

mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykoether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethylenethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chlorethyl)ethylammoniumbromid.

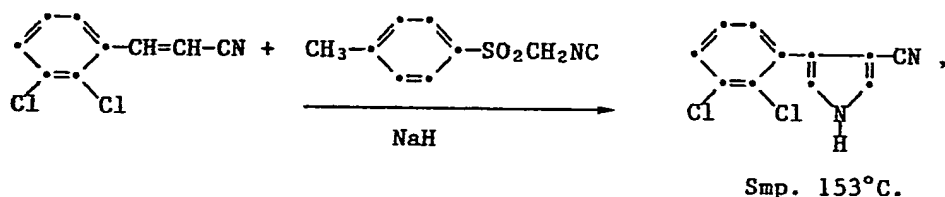
Weitere in der Formulierungstechnik gebräuchliche Tenside sind in dem Fachmann bekannten Publikationen beschrieben.

Die agrochemische Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 % Wirkstoff der Formel Ia, 99,9 bis 1 %, insbesondere 99,8 bis 5 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 25 %, eines Tensides.

Während als Handelsware überwiegend konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

3-Cyano-4-(2,3-dichlorphenyl)-pyrrol kann, wie in der Fachliteratur (z.B. in Tetrahedron Letters (1972) 5337) beschrieben, gemäss folgender Reaktionsgleichung hergestellt werden:



Formulierungsbeispiele für den Wirkstoff der Formel Ia
(% = Gewichtsprozent)

<u>Beispiel 1: Spritzpulver</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff	25 %	50 %	75 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	-
Na-Laurylsulfonat	3 %	-	5 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	10 %
Octylphenolpolyethylenglykol- ether (7-8 Mol Ethylenoxid)	-	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
Kaolin	62 %	27 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen. Solche Suspensionen lassen sich auf Getreide-Saatgut aufsprühen. Sie lassen sich auch zur Blattapplikation an der Pflanze verwenden.

Beispiel 2: Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff	10 %
Octylphenolpolyethylenglykolether (4-5 Mol Ethylenoxid)	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %

Ricinusölpolyglykoether (35 Mol Ethylenoxid)	4 %
Cyclohexanon	30 %
Xylolgemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden, mit denen Saatgut jeder Art benetzt werden kann.

<u>Beispiel 3: Stäubemittel</u>	a)	b)
Wirkstoff	5 %	8 %
Talkum	95 %	-
Kaolin	-	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägern vermischt auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird. Solche Stäubemittel sind zur Trockenbeizung von Getreide-Saatgut geeignet.

<u>Beispiel 4: Extruder Granulat</u>	
Wirkstoff	10 %
Na-Ligninsulfonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

<u>Beispiel 5: Umhüllungs-Granulat</u>	
Wirkstoff	3 %
Polyethylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %
(MG = Molekulargewicht)	

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate. Dosierte man im gleichen Mischer nach einiger Zeit Getreide-Saatgut dazu, erhält man im selben Arbeitsgang beschichtetes, bzw. umhülltes Saatgut.

Beispiel 6: Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff	40 %
Ethylenglykol	10 %
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol Ethylenoxid)	6 %
N-Ligninsulfonat	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können. Solche Suspensionen sind zur Blattapplikation und zur Saatbeizung (Tauchbeizung, Sprühbeizung) geeignet.

Benetzungsbeize

80 g trockene Getreidekörner (z.B. Mais) werden in verschliessbaren Plastikbechern mit 3-Cyano-4-(2,3-dichlorphenyl)-pyrrol in Form einer wässrigen Suspension, Emulsion oder Lösung gut durchmischt. Die Substanzapplikation wird so bemessen, dass eine Wirkstoff-Konzentration von 0,06 bis 0,001 %, bezogen auf das Maistrockengewicht, erreicht wird.

Biologische Beispiele

Beispiel 1: Wirkung gegen Botrytis cinerea an Apfelfrüchten

Künstlich verletzte Äpfel werden behandelt, indem eine aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellte Spritzbrühe (0,006 % Wirkstoff) auf die Verletzungsstellen aufgetropft wird. Die behandelten Früchte werden anschliessend mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea inokuliert und während einer Woche bei einer hohen Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C inkubiert.

Bei der Auswertung werden die angefaulten Verletzungsstellen gezählt und daraus wird die fungizide Wirkung der Testsubstanz evaluiert. Die Verbindung der Formel Ia verhindert den Pilzbefall im Vergleich zu unbehandelten Kontrollfrüchten (100 % Befall) fast vollständig (weniger als 5 % Befall).

Beispiel 2: Wirkung gegen Pyricularia oryzae auf Reis

Reispflanzen werden nach zweiwöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach 5 Tagen Inkubation bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 24°C wird der Pilzbefall beurteilt. Die Verbindung der Formel Ia zeigt eine deutliche Hemmung des Pyriculariabefalls. Sie reduziert den Befall auf weniger als 10 %.

Beispiel 3: Wirkung gegen Cercospora arachidicola auf Erdnusspflanzen

a) Residual-protektive Wirkung

10 - 15 cm hohe Erdnusspflanzen werden mit einer aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht und 48 Stunden später mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die infizierten Pflanzen werden während 72 Stunden bei ca. 21°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert und anschliessend bis zum Auftreten der typischen Blattflecken in einem Gewächshaus

aufgestellt. Die Beurteilung der fungiziden Wirkung erfolgt 12 Tage nach der Infektion basierend auf Anzahl und Grösse der auftretenden Flecken.

b) Systemische Wirkung

Zu 10 - 15 cm hohen Erdnusspflanzen wird eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert und 72 Stunden bei ca. 21°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert. Anschliessend werden die Pflanzen im Gewächshaus aufgestellt und nach 11 Tagen wird der Pilzbefall beurteilt.

Im Vergleich zu unbehandelten, aber infizierten Kontrollpflanzen (Anzahl und Grösse der Flecken = 100 %), zeigen Erdnusspflanzen, die mit dem Wirkstoff der Formel Ia behandelt wurden, einen auf weniger als 10 % reduzierten Cercospora-Befall.

Beispiel 4: Wirkung gegen Helminthosporium gramineum

Weizenkörner werden mit einer Sporensuspension des Pilzes kontaminiert und wieder angetrocknet. Die kontaminierten Körner werden mit einer aus Spritzpulver hergestellten Suspension der Testsubstanz gebeizt (600 ppm Wirkstoff bezogen auf das Gewicht der Samen). Nach zwei Tagen werden die Körner auf geeignete Agarschalen ausgelegt und nach weiteren vier Tagen wird die Entwicklung der Pilzkolonien um die Körner herum beurteilt. Anzahl und Grösse der Pilzkolonien werden zur Beurteilung der Testsubstanz herangezogen. Die Verbindung der Formel Ia verhinderte den Pilzbefall weitgehend (0 bis 10 %).

Beispiel 5: Wirkung gegen Fusarium nivale

Weizenkörner werden mit einer Sporensuspension des Pilzes kontaminiert und wieder angetrocknet. Die kontaminierten Körner werden mit einer aus Spritzpulver hergestellten Suspension der Testsubstanz gebeizt (600 ppm Wirkstoff bezogen auf das Gewicht der Samen). Nach zwei Tagen werden die Körner auf geeignete Agarschalen ausgelegt und

nach weiteren vier Tagen wird die Entwicklung der Pilzkolonien um die Körner herum beurteilt. Anzahl und Grösse der Pilzkolonien werden zur Beurteilung der Testsubstanz herangezogen.

Bei den Körnern, die mit einem Spritzpulver behandelt worden sind, das als Wirkstoff die Verbindung der Formel Ia enthielt, wurde die Entwicklung der Pilzkolonien fast vollständig unterdrückt (0 bis 5 %).

Beispiel 6: Wirkung gegen *Tilletia tritici*

Gerstenkörner werden mit einer Sporensuspension des Pilzes kontaminiert und wieder angetrocknet. Die kontaminierten Körner werden mit einer aus Spritzpulver hergestellten Suspension der Testsubstanz gebeizt (600 ppm Wirkstoff bezogen auf das Gewicht der Samen). Nach zwei Tagen werden die Körner auf geeignete Agarschalen ausgelegt und nach weiteren vier Tagen wird die Entwicklung der Pilzkolonien um die Körner herum beurteilt. Anzahl und Grösse der Pilzkolonien werden zur Beurteilung der Testsubstanz herangezogen. Die Verbindung der Formel Ia verhindert den Pilzbefall weitgehend (0 bis 10 %).

Beispiel 7: Wirkung gegen *Botrytis cinerea*, *Fusarium nivale*, *Helminthosporium teres*, und *Monilinia fructicola* (Agar-Incorporationstest).

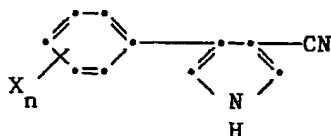
Der Wirkstoff wird in einen sterilen, flüssigen, bis auf 50°C abgekühlten Agar-Nährboden sorgfältig eingearbeitet und in Petrischalen abgefüllt. Die Konzentrationen beziehen sich auf die Menge Substanz (in ppm) im Nährboden. Nachdem der Nährboden erstarrt ist, werden die Schalen in der Mitte mit einem pilzbewachsenen Agarscheibchen von ca. 6 mm Ø beimpft. Diese Agarscheibchen werden aus einer Petrischalenkultur des Testpilzes mit einem Korkbohrer ausgestanzt und mit der Oberseite nach unten auf die behandelte Agarplatte gelegt.

Die beimpften Schalen werden bei 20-24°C im Dunkeln inkubiert.

Sobald der wachsende Pilz in der parallelen Kontrollschale (ohne Wirkstoffzusatz) dreiviertel seiner Agar-Oberfläche bedeckt hat, wird das Mycelwachstum in den behandelten Schalen markiert und deren weiterer Zuwachs pro Tag kontrolliert. Die Werte werden auf halb-logarithmisches Millimeterpapier aufgetragen. Aus dieser Graphik werden die EC-50 Werte abgelesen, d.h. es wird jene Wirkstoffkonzentration ermittelt, bei der das Pilzwachstum zu 50 % gehemmt wird.

Sämtliche in der DE-OS 29 27 480 (bzw. GB-2,024,824 bzw. US-4,229,465) offenbarten 3-Cyano-4-phenylpyrrol-Derivate wurden gegen die oben genannten Pilze vergleichend geprüft. Die Wirkstoffkonzentrationen in den Nährböden betrugen 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm, 0,1 ppm und 0,01 ppm. (100 ppm = 0,01 % AS).

Mit den Verbindungen der Formel (die gemäss den Angaben in der Literatur numeriert sind)



No.	X _n	Smp. [°C]
8	H	129-131
9	2-Cl	137-139
10	3-Cl	147
11 (= Ia)	2,3-Cl ₂	153
12	2-CF ₃	105-107
13	2-Br	145
14	2-CH ₃	115-118

wurden gegen die verschiedenen Pilze folgende EC-Werte erzielt:

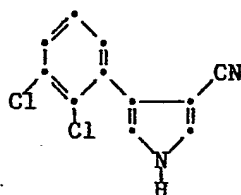
EC-50 Werte in ppm A.S.

Pilz	Verbindung Nr.						
	8	9	10	11	12	13	14
B.cinerea	10,0	1,1	0,9	0,7	1,0	1,5	3,4
F.nivale	15,0	2,0	1,9	0,36	0,8	0,85	3,0
H.teres	15,0	4,5	1,8	0,75	3,0	2,3	9,0
M.fructicola	3,0	1,0	1,7	0,6	0,8	1,4	1,8

Es ist ersichtlich, dass unter den aus der Literatur vorbekannten 3-Cyano-4-phenylpyrrol-Derivaten nur eine einzige Verbindung, nämlich Nr. 11, d.h. die Verbindung Ia vorliegender Erfindung, Hemmwerte bei ungewöhnlich niedriger Wirkstoffkonzentration erzielt, während alle übrigen Verbindungen zur Erzielung desselben Resultats in deutlich höheren Aufwandmengen eingesetzt werden müssen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-Cyano-4-(2,3-dichlorphenyl)-pyrrol der Formel Ia



(Ia)

allein oder zusammen mit Träger- und/oder weiteren Hilfstoffen auf Pflanzenteile, Pflanzen oder deren Standort appliziert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroorganismen Pilze sind.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2 gegen Pilze aus der Gruppe Fungi imperfecti.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3 gegen *Botrytis* spp..

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Blattapplikation durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Bodenapplikation durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Beizapplikation durchgeführt wird.

8. Mikrobizides Mittel zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente 3-Cyano-4-(2,3-dichlorphenyl)-pyrrol enthält.

9. Mikrobizides Mittel zur Beizung von Samen oder Saatgut gegen Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente 3-Cyano-4-(2,3-dichlorphenyl)-pyrrol enthält.

10. Mittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 99 % des Wirkstoffes, 99,9 bis 1 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 % eines Tensides enthält.

FO 7.5/PK/hc*/ch*



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0236272

Nummer der Anmeldung

EP 87 81 0108

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, X	DE-A-2 927 480 (NIPPON SODA) * Tabelle 3, Verbindung 4 *	1-10	A 01 N 43/36
X	DERWENT ABSTRACTS, 7. Oktober 1981, Zusammenfassung Nr.59691D, Derwent Publications Ltd, London, GB; & J5 6079-672 (NIPPON SODA K.K.) 30-06-1981	1-10	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 105, Nr. 7, 18. August 1986, Seite 606, Zusammenfassung Nr. 60520r, Columbus, Ohio, US; & JP-A-61 30 571 (NIPPON SODA CO., LTD) 12-02-1986	1-10	
E	EP-A-0 182 738 (CIBA-GEIGY) * Seite 18, Absatz 3; Beispiel E1 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
P, X	EP-A-0 183 217 (CIBA-GEIGY) * Seite 2, Absatz 4 *	1-10	A 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-06-1987	Prüfer NATUS
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			